

JAPANESE PATENT ABSTRACT (translation)

(11) Publication number: 50-62207

(43) Date of publication of application: 28.05.1975

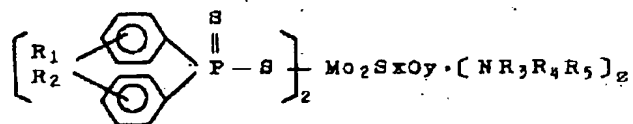
(21) Application number: 48-112127 (71) Applicant: ASAHI DENKA KOGYO

(22) Date of filing: 05.10.1973

(72) Inventor: AKIO NISHIHARA

LUBRICATING OIL COMPOSITION AND PRODUCTION OF A COMPOUND FOR PREPARING THE COMPOSITION

A lubricating oil composition is characterized by containing a compound represented by the formula:



in which R1 and R2 are H, halogen atom or an alkyl group having 1 to 25 carbon atoms, wherein R1 and R2 may be identical; R3 is a alkyl group having 1 to 25 carbon atoms; R4 and R5 are H or an alkyl group having 1 to 25 carbon atoms, wherein R4 and R5 may be identical; x is 0~2 on average; (y) is 2~4 on average; (x)+(y)+1 is equal to the valence number of molybdenum; and (z) is 0~2 on average.



(第2,000)

後記号なし

特許 (第5)
(特許法第38条ただし書の規定による特許出願)
昭和48年10月5日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

- 1 発明の名称
潤滑油組成物及びこれに用いる化合物を製造する方法
- 2 特許請求の範囲に記載された発明の数
2
- 3 発明者
東京都荒川区東尾久7丁目1番1号
旭電化工業株式会社内
西原 昭雄 (外3名)
- 4 特許出願人
東京都荒川区東尾久7丁目1番1号
(036)旭電化工業株式会社
代表者 河井 祥一
- 5 代理人
東京都中央区日本橋横山町105 中井ビル
(6589)弁理士 古谷 肇 (外1名)
- 6 添付書類の目録
 - (1) 明細書 1通
 - (2) 委任状 (追完)
 - (3) 願渡証 1通
 - (4) 願書副本



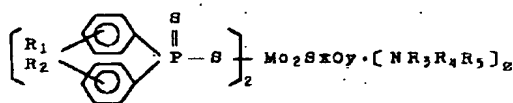
明 細 書

1. 発明の名称

潤滑油組成物及びこれに用いる化合物を製造する方法

2. 特許請求の範囲

1. 必須の構成成分として一般式



(式中 R_1 、 R_2 は同一でも異つていてもよく各々水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～25のアルキル基を示す。 R_3 は炭素数1～25のアルキル基で R_4 、 R_5 は同一でも異つていてもよく水素原子又は炭素数1～25のアルキル基を示す。 x は平均0～2の数、 y は平均2～4の数で $x+y+1$ はモリブデン原子の荷電数に等しい。 z は平均0より大きく2以下の数。)で示される化合物を含有することを特徴とする潤滑性組成物。

⑭ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-62207

⑬公開日 昭50.(1975) 5.28

⑫特願昭 48-112127

⑭出願日 昭48.(1973) 10.5

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号 7011 46

7011 46 6532 44

7011 46

⑮日本分類

18 E21

19 E11

54 B101

16 D0

⑯ Int. Cl²

C10M 1/54

C10M 3/48

C10M 5/28

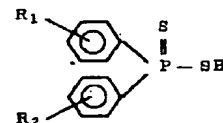
C10M 7/52

C07F 11/00

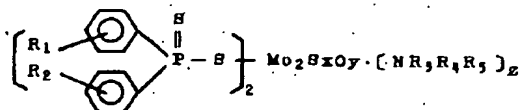
2. 一般式



(式中 R_3 は炭素数1～25のアルキル基、 R_4 及び R_5 は水素原子又は炭素数1～25のアルキル基を示す。)で示されるアルキルアミンとモリブデン酸との塩又は配位物乃至混合物と一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～25のアルキル基で R_1 と R_2 は同一でも異つていてもよい。)で示されるジフェニルホスフィンジチオエーテル、又はその反応性誘導体とを反応させることを特徴とする一般式



(式中 R_1 、 R_2 は同一でも異つていてもよく各々水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～25 のアルキル基を示す。 R_3 は炭素数 1～25 のアルキル基で R_4 、 R_5 は同一でも異つていてもよく水素原子又は炭素数 1～25 のアルキル基を示す。 x は平均 0～2 の数、 y は平均 2～4 の数で $x+y+1$ はモリブデン原子の荷電数に等しい。 z は平均 0 より大きく 2 以下の数。) で示されるモリブデン含有化合物を製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はモリブデン化合物、特に硫化オキシモリブデンジフエニルホスフィノジチオエート・アミン配位物またはそれらの置換体類を含む耐摩耗および極圧特性を有する組成物、および硫化オキシモリブデンジフエニルホスフィノジ

一般式(1)中 R_1 、 R_2 がアルキル基を示す場合には、望ましい炭素原子数は 1～20 個、特に 1～16 個であり、 R_3 、 R_4 が水素原子である場合も好ましい。

式中 R_3 、 R_4 、 R_5 がアルキル基を示す場合には、望ましい炭素原子数は 1～20 個、特に 8～16 個であるが、 R_3 、 R_4 がそれぞれ炭素原子 12 個以上のアルキル基である場合には、 R_5 はメチル基、エチル基の低級アルキル基であつても良い。

本発明組成物に添加するモリブデン化合物は、極圧添加剤として作用し、かつ可動金属面を磨耗から保護しうることを確かめた。

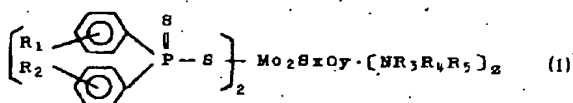
また本発明組成物に用いるモリブデン化合物は、アルキルアミンが配位した錯体であるが、アルキルアミンが配位していない形のモリブデン化合物が固体状物質で潤滑油に溶けない場合でも、アミンが配位する形とすることにより油状となり潤滑油に可溶とならしめることが出来、潤滑油に対して好ましい形の添加剤となし得る

特開 昭50-62207(2)

チオエート・アミン配位物またはそれらの置換体類の製造方法に係るものである。

本発明の目的は耐摩耗性及び極圧特性の優れた潤滑性組成物及びその新規な製法を提供することにある。

本発明の潤滑油組成物は必須の構成成分として、一般式



(式中 R_1 、 R_2 は同一でも異つていてもよく各々水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～25 のアルキル基を示す。 R_3 は炭素数 1～25 のアルキル基で R_4 、 R_5 は同一でも異つていてもよく水素原子又は炭素数 1～25 のアルキル基を示す。 x は平均 0～2 の数、 y は平均 2～4 の数で $x+y+1$ はモリブデン原子の荷電数に等しい。 z は平均 0 より大きく 2 以下の数。) で示される化合物を含有し、通常たいてい潤滑油(油脂、鉱物油など)、グリース等を含む。

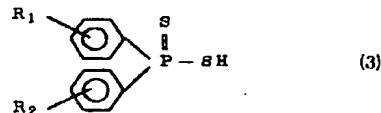
ことにおいて特に重要である。

本発明組成物に添加する上記化合物は次の方法によつて製造することが出来る。

即ち、一般式



(式中 R_3 は炭素数 1～25 のアルキル基、 R_4 及び R_5 は水素原子又は炭素数 1～25 のアルキル基を示す。) で示されるアルキルアミンとモリブデン酸との塩又は配位物乃至混合物と一般式



(式中、 R_1 、 R_2 は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～25 のアルキル基で R_1 と R_2 は同一でも異つていてもよい。) で示されるジフエニルホスフィノジチオイック酸、又はその反応性誘導体とを反応させる方法である。

この方法に於て用いられる一般式(2)で示されるアルキルアミンとしてはたとえば、トリノルマルヘキシルアミン、トリノルマルオクタールアミン、ジノルマルオクタールイソオクタールアミン、トリノルマルデシルアミン、トリラウリルアミン、ジラウリルメチルアミン、ジラウリルエチルアミン、ジバルミチルメチルアミン、ジステアリルメチルアミン、ジステアリルアミン、ジバルミチルアミン、ジラウリルアミン、ステアリルアミン、バルミチルアミン、ラウリルアミン等が挙げられる。

またモリブデン酸は水溶液の形で供するのがよく、その方法としては、たとえば三酸化モリブデンをアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウムまたは水酸化アンモニウムの溶液に溶解し、次いで過剰の硫酸の如き強酸を加えてpH 0.1乃至4に調整作成することが出来る。

モリブデン酸は Mo^V を主に含むものであるが5価より大きい、或は小さい荷電のものも含ま

ーホスフィノジチオイックアシッド、ジパラ(エチルフエニル)ーホスフィノジチオイックアシッド、パラクロルフエニルーパラメチルフエニルーホスフィノジチオイックアシッド、ジ(パラオクタルフエニル)ーホスフィノジチオイックアシッド、ジ(パラードデシルフエニル)ーホスフィノジチオイックアシッド(洗剤原料のアルキルベンゼンの如く、ベンゼン環に枝分れの多いプロピレンテトラマーが付いた形のもので、各種の異性体を含むもののホスフィノジチオイックアシッド誘導体)、ジ(パラウンデシルフエニル)ーホスフィノジチオイックアシッド、ジ(パラードシルフエニル)ーホスフィノジチオイックアシッド、またはジ(パラトリデシルフエニル)ーホスフィノジチオイックアシッドの如く、洗剤原料のリニアアルキルベンゼンの様に、ベンゼン環が、ウンデシル、ドデシルまたはトリデシルのアルキル基の2, 3, 4……位についた各種異性体を含むもののホスフィノジチオイックア

特開 昭50-62207(3)

れるので一般式(1)中の Σ と γ の値はモリブデンの荷電数の平均から1を減じたものとせる。

これらのアルキルアミン類及びモリブデン酸とをまず低粘度石油系炭化水素類の如き不活性溶剤、たとえばベンゼン、トルエンなどに、アルキルアミンまたはその硫酸塩を溶解し、これを硫酸の如き強酸でpH 0.1~4に調整されたモリブデン酸水溶液と混合してモリブデン酸をアミン塩またはアミン硫酸塩に配位した形で有機層へ抽出する方法で塩又は配位化合物乃至混合物とするのがよく、したがつて、アルキルアミン類としては、アミンとしては水に対する溶解度の小さいもの、またアミン硫酸塩の水に対する溶解度の小さいものが好ましい。

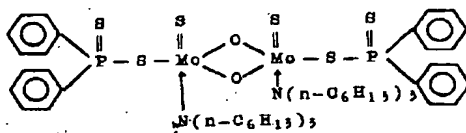
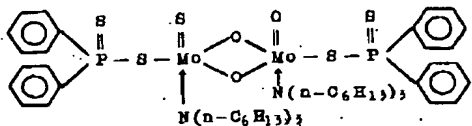
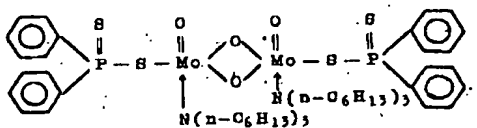
また本発明に用いられる一般式(3)で示されるジフェニルホスフィノジチオイック酸、又はその反応性誘導体としては、たとえばジフェニルジチオホスフィノジチオイックアシッド、ジ(パラクロルフエニル)ーホスフィノジチオイックアシッド、ジ(パラメチルフエニル)

シッド誘導体およびこれらの混合体などがある。

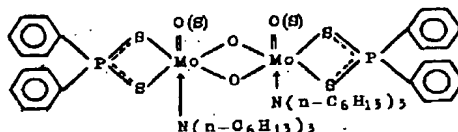
これらのジフェニルホスフィノジチオイック酸又はその反応性誘導体と先の(チオ)モリブデン酸アミン塩又はアミン硫酸塩が配位したモリブデン酸とをモリブデン酸アミン塩またはアミン硫酸塩が配位したモリブデン酸を含有する石油系炭化水素系溶液に、モリブデン酸1モルに対して、2モルのジフェニルホスフィノジチオイックアシッドまたはその置換体を加えて、60℃乃至100℃の温度において、1乃至10時間反応させることにより製造することが出来る。

反応生成物は反応混合物を冷却後、水洗または炭酸ソーダの如き弱アルカリ水溶液で洗浄分離し、反応に使用した溶媒を留去することにより回収される。

かくして得られたモリブデン含有化合物はたとえばモリブデン酸1モル、ジフェニルジチオホスフィノジチオイックアシッド2モル、トリノルマルヘキシルアミン2モルからは構造式



および場合により



(Mo^{VI} のとき)

な潤滑性組成物及びその新規な製法を提供した
ことにある。

実施例 1

硫化オキシモリブデンジフェニルホスフィン
ジチオエート・トリノルラルアミン配位化合
物を次の如くにして得た。

モリブデン酸ナトリウム・2水和物 48.4 部
を水 150 部に溶かし、これに濃硫酸を添加し
て pH 1.5 に調整した溶液と、トリノルラルア
ミン硫酸塩 12.4 部の 50% ベンゼン溶液とを、
攪拌器、温度計および還流冷却器を備えたフラ
スコに入れる。室温にて 10 分間攪拌後、ジフ
エニルホスフィンジチオイソシアリッド 100
部をフラスコに入れ、反応温度 90℃にて 5 時
間反応させた。

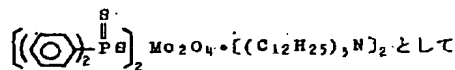
反応混合物は有機層を分離し、水洗、50%
重炭酸水溶液で洗浄、脱水し、ベンゼンを減圧
にて留去し青緑色の油状物 31.6 部を得た。こ
のものの分析値は以下の通り。

特開 昭50-62207(4)
などの生成が考えられ、いずれの場合もアミン
は空素原子の不対電子で Mo 原子に配位 (Mo
原子当りアミンは 1 分子以内)、実際に製造さ
れる化合物は単一の物質でなく、これらの化合
物の混合物と考えるのが妥当である。

上記モリブデン含有化合物を潤滑油またはグ
リースに添加する場合の添加量は一般に、0.2
乃至 20 重量%、特に 0.2 乃至 10 重量%使用
する。またタービン油、軽油、B A B 90 ギャ
ー油、および重油の如き既知の石油を主成分と
する潤滑剤またはエステル、ポリエーテルおよ
びシリコンの如き既知の合成潤滑剤を含有す
ることできる。その他潤滑グリースの製造用
増稠剤 (例えばクレー、顔料、アルカリ金属石
けん、アルカリ土類金属石けんまたは他の石け
ん)、腐蝕防止剤、酸化防止剤、さび防止剤、
粘度改良剤、流動点降下剤、清浄剤、極圧剤、
耐摩耗剤等の如き普通の添加剤を含有させるこ
とが出来る。

本発明の効果は耐摩耗性及び極圧特性に優れ

計算値



N(1.5%) Mo(10.6%) S(7.1%)

分析値

N(1.3%) Mo(9.9%) S(6.8%)

また赤外吸収スペクトルの吸収特性は以下の如
くであつた。(cm⁻¹で示す。)

強いピーク 2900, 1110,

中程度のピーク 1470, 1040, 1020, 950, 750, 720, 610

弱いピーク 1380, 850, 580, 330.

実施例 2

硫化オキシモリブデンジフェニルホスフィン
ジチオエート・トリノルラルアミン配位化合物を次の如く
にして得た。

モリブデン酸ナトリウム・2水和物 48.4 部
と水 150 部を、攪拌器、温度計および還流冷
却器を備えたフラスコに入れる。室温にて攪拌
しつつ、濃硫酸を徐々に、これに添加し、pH
0.5 にする。これにトリノルラルアミン 7.1 部の 50% ベンゼン溶液を入れ、10

分間攪拌を続けた。その後ジ- (パラ-クロルフェニル) ホスフィンジチオエーシックアシッド 128部の50%ベンゼン溶液を加えて、反応温度90℃にて5時間反応させた。

反応混合物は実施例1と同様な処理をして回収し、緑褐色の油状物281部を得た。このものの分析値は以下の通り。

計算値 $\left[\left(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{S})_2 \right)_2 \right] \text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}]_2$ として
 C(9.2%) Mo(12.3%) N(8.0%) P(4.0%) S(8.2%)
 分析値 C(8.8%) Mo(11.9%) N(8.1%) P(3.8%) S(8.0%)

実施例3

実施例1と同様な操作、方法で、但し、ジフェニルホスフィンジチオエーシックアシッドの代わりに、ジ- (パラメチルフェニル) ジチオエーシックアシッド111部を用いて反応温度90℃で4時間反応させた。反応混合物は実施例1と同様に処理し、暗褐色の油状物330部を得た。このものの分析値は以下の通りである。

計算値

油状物 部を回収した。

このものの分析値は以下の通りである。

分析値

N(1.1%) Mo(8.5%) P(2.8%) S(5.9%)

また、赤外吸収スペクトルは実施例1の化合物とほとんど同様の吸収特性を示した。

実施例5

増稠剤として、組成物100gに対して9gのリチウム-12-ヒドロキシステアレートだけを使用したグリース中に、実施例1, 2で得られたモリブデン化合物を混合し、組成物100gに対してその0.005モルを分散もしくは溶解せしめて発明組成物を製造した。かようにして製造した組成物が、モリブデン化合物を含有するがゆえに耐摩耗性、極圧性を向上させることを示す次の試験を行つた。また対照として本発明におけるモリブデン化合物を含まない試料および二硫化モリブデン0.01モル/100g組成物と混合せる試料についても試験を行つた。

この様をグリース組成物を、チムケン潤滑試

特開 昭50-62207(5)

$\left[\left(\text{OH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{S})_2 \right)_2 \right] \text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot [(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{N}]_2$ として
 N(1.5%) Mo(10.3%) P(3.3%) S(6.9%)

分析値

N(1.5%) Mo(9.7%) P(3.2%) S(7.4%)

実施例4

実施例1と同様な操作方法で、但しトリ-ラウリルアミン硫酸塩の代りにトリ-ノルマルオクチルアミン硫酸塩91部およびジフェニルホスフィンジチオエーシックアシッドの代りにジ- (パラトリデシルフェニル) -ホスフィンジチオエーシックアシッド(洗剤原料の平均分子量260のリニア-アルキルベンゼンより誘導したもの) 246部を用いた。但し反応に先立ちモリブデン酸水溶液とトリオクチルアミン硫酸塩のベンゼン溶液を10分間攪拌後、水層をフラスコ内より分離除去し、これに上記ジ- (パラトリデシルフェニル) ホスフィンジチオ酸を加えて反応させた。反応温度90℃で5時間反応させた後、実施例1と同様の処理を行い、暗緑褐色の

試験機にかけて、耐摩耗特性を測定するチムケン耐久力試験を行つた。また極圧特性を測定するチムケン荷重試験を行つた。チムケン耐久力試験は、0.5gのグリース組成物を均一に塗つた硬鋼製リングを800 rpmで回転し、一方硬鋼製ブロックをそのリングに10ポンドの荷重で加圧し、8時間の試験を行つた後、ブロックに生じた磨耗巾を測定した。

またチムケン荷重試験は、ASTM D-2509-68に記載された方法を用い、種々の荷重において10分間の試験を行い、ブロックに異常の磨耗が生じない最大の荷重を測定した。それをO.K. 荷重として記録した。試験の結果を表に記す。

サンプル名	時間	磨耗巾(%)	O.K. 荷重 (ポンド)
実施例1の化合物	8	0.8	70
実施例2の化合物	8	0.8	70
MoS ₂	—	—	10
無添加	0	焼付き測定不能	10

実施例 6

8 A E 底 90 で、210 P で 86.8 秒、100 P で 936 秒のセイボルト粘度を有し、103 の粘度指数を有する、鉱物性中性油を使用した組成物 100 P に対して、0.002 モルの実施例 1, 3, 4 で得られたモリブデン化合物を添加して、本発明組成物を製造した。かかる組成物が、モリブデン化合物を添加することによつて耐磨耗特性、および極圧特性を向上させる事を示す次の試験を行つた。また対照として本発明におけるモリブデン化合物を含まない試料（基油）について試験した。

耐磨耗特性は、40 Kg の荷重を 1800 rpm で回転するボールに加え、3 個の固定したボールとの磨耗によつて生じた 3 個のボールの磨耗の巾を一時間の試験の後測定し、その平均値を求めた。極圧特性は、アメリカ連邦規格に規定されている平均ヘルツ圧、および焼付荷重を測定した。かかる測定は、低荷重から高荷重まで規定された荷重で順次各 10 秒間試験を行い焼

特開 昭50-62207(6)

付に至るまで一定の測定を行い、20 個の測定値を得る。磨耗の巾から密着時の平均荷重を算出して平均をとり、平均ヘルツ圧を求めた。試験結果を次表に示す。

サンプル名	磨耗巾 (%)	焼付荷重 (Kg)	平均ヘルツ圧 (Kg)
実施例 1 の化合物	0.48	206	4.7
実施例 4 の化合物	0.43	225	4.9
実施例 3 と実施例 4 の等モル混合物	0.42	225	4.9
無 添 加	焼付測定不能	110	1.6

特許出願人

旭電化工業株式会社

代 理 人

古 谷 肇
羽 島 修

7. 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者

東京都荒川区東尾久 7 丁目 1 番 1 号
旭電化工業株式会社内

半 田 卓 郎
同 所
田 中 眞 義
同 所
山 本 五 郎

(2) 代 理 人

東京都中央区日本橋横山町 1 の 3 中井ビル
(7653) 弁理士 羽 島 修